

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-117008

(43)Date of publication of application : 21.05.1988

(51)Int.Cl.

C08F 8/46  
C08F255/02  
C08F255/02

(21)Application number : 61-261832

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.1986

(72)Inventor : UKITA SANEMORI

## (54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYETHYLENE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a modified polyethylene improved in adhesiveness without detriment to its heat resistance and moldability, by melt-kneading a high-density polyethylene of a specified structure with an unsaturated carboxylic acid and an organic peroxide at a specified mixing ratio.

CONSTITUTION: 100pts.wt. high-density polyethylene (A) of a degree of branching  $\leq 5/1,000$  carbon atoms in the main chain is mixed with 0.2W3pts.wt. unsaturated carboxylic acid or its derivative (B) (e.g., maleic anhydride) and 0.01W0.5pt.wt. (an amount to give a C to B weight ratio of 0.01W0.5) organic peroxide (C) (e.g., dicumyl peroxide), and the mixture is melt-kneaded. While a polyolefin resin is generally lacking in adhesiveness though it is excellent in mechanical strength, moldability and chemical stability, a modified polyethylene of improved adhesiveness can be produced by the addition of both the compounds B and C.

BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-117008

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 8/46  
255/02

識別記号

MHW  
MQG  
1 0 1

庁内整理番号

7167-4J  
6681-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 変性ポリエチレンの製造方法

⑯ 特 願 昭61-261832

⑰ 出 願 昭61(1986)11月5日

⑱ 発 明 者 浮 田 真 守 千葉県千葉市幸町1丁目8番地 1棟1206号  
 ⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 穂高 哲夫

## 明細書

## 1. 発明の名称

変性ポリエチレンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 分岐度が主鎖の炭素原子1000個あたり5個以下である高密度ポリエチレン(A) 100重量部に対して、不飽和カルボン酸またはその誘導体(B) 0.2~3重量部および有機過酸化物(C) 0.01~0.5重量部を、(C)/(B)の重量比が0.01~0.5になるように添加し、熔融混練することを特徴とする変性ポリエチレンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は変性ポリエチレンの製造方法に関し、詳しくは接着性、耐熱性、成形性等に優れた変性ポリエチレンの製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

一般に、ポリオレフィン樹脂は、機械的強度、成形性に優れ、化学的に安定であるため汎用されているが、接着性に乏しいという欠点がある。

ポリオレフィン樹脂の接着性を改善する方法として、ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸類と有機過酸化物を添加し、熔融混練する方法が知られているが、これだけでは接着性の改善は不十分である。

そこで、さらにゴム物質を添加する方法が提案されている(特公昭54-40112号公報、同55-5766号公報)。しかしながら、ゴム物質を添加すると、耐熱性、成形性が低下するという新たな問題点が生じていた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、耐熱性、成形性を低下させることなく、接着性が改善された変性ポリエチレンを製造することを目的としてなされたものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリエチレンに不飽和カルボン酸またはその誘導体と有機過酸化物を特定の割合で熔融混練することにより、その目的を達成することを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は分岐度が主鎖の炭素原子1000個あたり5個以下である高密度ポリエチレン(A)100重量部に対して、不飽和カルボン酸またはその誘導体(B)0.2~3重量部および有機過酸化物(C)0.01~0.5重量部を、(C)/(B)の重量比が0.01~0.5になるように添加し、熔融混練することを特徴とする変性ポリエチレンの製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において(A)の高密度ポリエチレン(HDPE)は密度が好ましくは0.960g/cm<sup>3</sup>以上、特に好ましくは0.963以上、さらに好ましくは0.965以上のもので、分岐度が主鎖の炭素

(C)の有機過酸化物としては、分解温度が好ましくは80~140℃、特に好ましくは90~130℃のものが好適に使用され、例えば、ジクミルパーオキシド、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、1,3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

次に(B)および(C)の添加量について説明する。(B)は高密度ポリエチレン100重量部に対して0.2~3重量部、好ましくは0.5~2重量部添加する。添加量が0.2重量部未満だと極性基量が少なく接着性が不十分であり、3重量部を超えるとゲル化が進み、また黄色化する。また、(C)は高密度ポリエチレン100重量部に対して、0.01~0.5重量部、好ましくは0.03~0.2重量部添加する。添加量が0.01重量部未満だと接着性が向上せず、0.5重量部を超えるとゲル化が進み接着性が低下する。さらに、(C)/

原子1000個あたり5個以下、好ましくは3個以下のものが用いられる。このものは、チーグラ-触媒を用いる公知の重合法により製造することができる。

ポリエチレンとして、分岐度の大きい高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等を用いると混練の際架橋が進みすぎ接着性が不十分となる。

(B)の不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水ナジック酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、メサコン酸、イタコン酸、アングリカ酸、ソルビン酸、アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が好ましく、そのうち特に無水マレイン酸が好ましい。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、上記不飽和カルボン酸の金属塩、アミド、イミド、エステル等を挙げることができる。なお、本発明の方法では上記不飽和カルボン酸またはその誘導体を一種または二種以上使用することもできる。

(B)の割合は重量比で0.01~0.5、好ましくは0.02~0.2とする。この比が0.01未満だと未反応モノマー量が多くなり、0.5を超えるとゲル化が進み接着性が低下する。

本発明の方法では、上記の(A)、(B)および(C)の各成分を、好ましくは190~270℃、特に好ましくは200~250℃の温度で、好ましくは1~10分間熔融混練することにより目的とする変性ポリエチレンを製造することができる。熔融混練の温度が190℃未満だと反応が進みにくく、270℃を超えるとゲル化が進みやすくなる。

なお、熔融混練の際、あるいは熔融混練後、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー等のゴム類さらにはロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂などの粘着付与樹脂、ワックス類、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、分散剤その他の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲内で適宜配合することもできる。

特開昭63-117008 (3)

このようにして得られた変性ポリエチレンは、アルミニウム、鉄、トタン、ブリキ、鋼等の金属材料、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ポソウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂、紙、布、木材などのセルロース系材料、ガラスなどの他の材料に容易に、かつ十分な強度で接着させることができるため、各種積層体の製造に好適に利用することができる。

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリアミド樹脂等と積層する場合、通常、本発明の変性ポリエチレン1~70重量%、好ましくは2~50重量%と低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン99~30重量%、好ましくは98~50重量%とからなる組成物として使用するのが適当である。

積層体の製造は、被積層体の材料の種類、形状等を考慮して押出ラミネート法、加熱圧着法、溶融コーティング法、粉体コーティング法等から選

択して行われる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1~11、比較例1~6

##### (1) 変性ポリエチレンの製造

分岐度0.2、密度0.968g/cm<sup>3</sup>、MI 5g/10分の高密度ポリエチレン(a)、無水マレイン酸および1,3-ビス(4-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン(有機過酸化物)を用意し、第1表に示す割合、条件でドライブレンドし、溶融混練して変性ポリエチレンを得た。

##### (2) 接着性の評価

前記(1)で得られた変性ポリエチレン30重量部と低密度ポリエチレン(密度0.924g/cm<sup>3</sup>、MI 3g/10分)70重量部をドライブレンドし、溶融混練してペレット化した樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物を押出機Aから、エチレン

-酢酸ビニル共重合体ケン化物(EVA)またはナイロン6を押出機Bから、それぞれ押し出し、二層Tダイを用いて、厚さ200μ/200μの二層シートを成形した。この二層シートから25mm幅の試験片を切り出し、引張試験機を用いて層間剝離強度を測定した結果を第1表に示す。

#### 実施例12

実施例7で用いた高密度ポリエチレンの代わりに、分岐度2.5、密度0.965g/cm<sup>3</sup>、MI 13g/10分の高密度ポリエチレン(b)を用いた以外は実施例7と同様に行った。

#### 比較例7

実施例7で用いた高密度ポリエチレンの代わりに、分岐度6.3、密度0.956g/cm<sup>3</sup>、MI 10g/10分の高密度ポリエチレン(c)を用いた以外は実施例7と同様に行った。

第 1 表

	(A) H D P E		(B) 無水マレイン酸	(C) 有機過酸化物	(C)/(B)	混練温度 (℃)	変性ポリエチレン		接 着 強 度	
	種類	重量部	重 量 部	重 量 部			無水マレイン酸 含有量 (wt.%)	MI (g/10 分)	EVA (kg/25mm)	ナイロン6 (kg/25mm)
実施例 1	a	100	0.2	0.03	0.15	230	0.2	3.5	3.7	4.8
実施例 2	a	100	0.5	0.05	0.10	230	0.5	0.7	6.0<	6.0<
実施例 3	a	100	2.0	0.05	0.025	230	1.5	0.3	5.4	6.0<
実施例 4	a	100	3.0	0.5	0.17	230	2.6	0.07	3.8	4.8
実施例 5	a	100	0.5	0.01	0.02	230	0.4	3.2	3.2	4.0
実施例 6	a	100	1.0	0.03	0.03	230	0.8	1.0	6.0<	6.0<
実施例 7	a	100	1.0	0.1	0.1	230	0.9	0.5	6.0<	6.0<
実施例 8	a	100	1.0	0.2	0.2	230	1.0	0.1	4.7	6.0<
実施例 9	a	100	1.0	0.1	0.1	200	0.8	1.1	4.1	5.5
実施例 10	a	100	1.0	0.1	0.1	250	1.0	0.3	6.0<	6.0<
実施例 11	a	100	1.0	0.1	0.1	270	1.0	0.1	4.1	6.0<
実施例 12	b	100	1.0	0.1	0.1	230	0.9	1.5	4.7	6.0<
比較例 1	a	100	0.1	0.02	0.2	230	0.1	3.8	0.9	1.2
比較例 2	a	100	4.0	0.4	0.1	230	2.6	0.01	0.6	1.0
比較例 3	a	100	0.2	0.005	0.025	230	0.1	4.1	0.7	1.0
比較例 4	a	100	3.0	0.6	0.2	230	2.6	0.01	1.3	1.9
比較例 5	a	100	2.0	0.01	0.005	230	0.7	2.3	1.0	1.3
比較例 6	a	100	0.5	0.3	0.6	230	0.5	0.1	0.3	0.4
比較例 7	c	100	1.0	0.1	0.1	230	0.9	1.2	1.0	1.6

## (発明の効果)

本発明により、耐熱性、成形性等に優れるとともに著しく接着性の改良された変性ポリエチレンが得られた。この変性ポリエチレンはエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の他の材料との接着性に優れ、これら材料との積層体の製造に好適に用いられ、その工業的価値は極めて大である。

出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 徳高哲夫

BEST AVAILABLE COPY